

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl. 3:

C 08 L 75/08

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



11

# Offenlegungsschrift 30 13 827

21

Aktenzeichen: P 30 13 827.3

22

Anmeldetag: 10. 4. 80

43

Offenlegungstag: 30. 10. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

11. 4. 79 V.St.v.Amerika 28966

54

Bezeichnung: Durch Strahlung härtbare Masse

71

Anmelder: Minnesota Mining and Manufacturing Co., Saint Paul, Minn. (V.St.A.)

74

Vertreter: Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Vossius, D., Dipl.-Chem.;  
Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Heunemann, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;  
Rauh, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: Newell, Richard Graydon; Wolf, Stephen Franklin; Saint Paul,  
Minn. (V.St.A.)

DE 30 13 827 A 1

DE 30 13 827 A 1

3013827

VOSSIUS · VOSSIUS · TAUCHNER · HEUNEMANN · RAUH  
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 88 · PHONE: (089) 47 40 75  
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29 453 VOPAT D

10. April 1980

5 u.Z.: P 577 (Ra/kä)  
Case: 28 966 GEW/MAL

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY  
Saint Paul, Minnesota, V.St.A.

10

---

" Durch Strahlung härtbare Masse "

---

Priorität: 11. April 1979, V.St.A., Nr. 28 966

---

15

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 20 ①. Durch Strahlung härtbare Masse, g e k e n n z e i c h -  
n e t durch einen Gehalt an einem Polyätherurethanacrylat  
mit Fluorkohlenstoff-Substituenten.
2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Fluorkohlenstoff-Substituenten perfluoriert sind.
- 25 3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Fluorkohlenstoff-Substituenten die allgemeine Formel  $-W-R_f$   
aufweisen, in der W einen mehrwertigen Brückenrest und  $R_f$   
einen einwertigen stark fluorierten Fluorkohlenstoff-Rest  
30 darstellen.
4. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Rest  $R_f$  perfluoriert ist.
- 35 5. Im Gemisch mit einer ausreichenden Menge eines durch  
aktinisches Licht aktivierbaren radikalischen Polymerisations-

L

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED

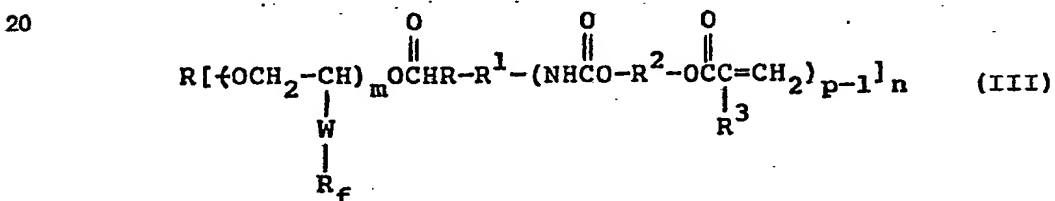
1 initiators durch aktinisches Licht polymerisierbare Masse,  
gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Polyätherurethan-  
acrylat mit Fluorkohlenstoff-Substituenten.

5 6. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Fluorkohlenstoff-Substituenten perfluoriert sind.

7. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Fluorkohlenstoff-Substituenten die allgemeine Formel  
10  $-W-R_f$  aufweisen, in der W einen mehrwertigen Brückenrest und  
 $R_f$  einen einwertigen stark fluorierten Fluorkohlenstoffrest  
darstellen.

8. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
15 ferner ein Oxycycloalkan enthält.

9. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das  
Polyätherurethanacrylat die allgemeine Formel III besitzt,



25 in der  
R den Rest oder das Umsetzungsprodukt einer hydroxylgruppen-  
haltigen Verbindung mit n-Hydroxylgruppen darstellt, die mit  
einer epoxygruppenhaltigen Verbindung umgesetzt wurde,  
30 n eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 6,  
W einen mehrwertigen Brückenrest,  
 $R_f$  einen einwertigen stark fluorierten Fluorkohlenstoffrest,  
m eine Zahl im Wert von 1 bis etwa 20,  
 $R^1$  einen mehrwertigen Rest oder ein Reaktionsprodukt aus einem  
organischen Polyisocyanat der allgemeinen Formel  $R^1(NCO)_p$   
35 und einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung darstellt, wobei  
p einen Wert von 2 bis 4 aufweist,

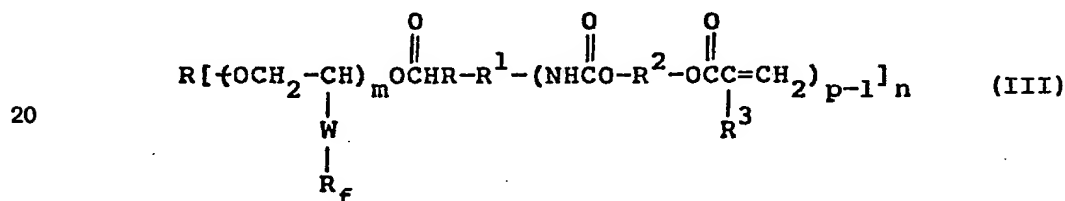
1  $R^2$  einen zweiwertigen gesättigten aliphatischen Rest mit 2  
bis 6 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem oder zwei  
nicht benachbarten Sauerstoffatomen in der Kette und  
 $R^3$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten.

5

10. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
ferner einen durch aktinisches Licht aktivierbaren radikalischen  
Polymerisationsinitiator enthält.

10 11. Masse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Initiator Diäthoxyacetophenon enthält.

12. Durch Strahlung härtbare Masse, gekennzeichnet durch  
einen Gehalt an einem Polyätherurethanacrylat mit stark  
15 fluorierten Fluorkohlenstoff-Substituenten der allgemeinen  
Formel III



25 in der  
R den Rest oder das Umsetzungsprodukt einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung mit n-Hydroxylgruppen darstellt, die mit  
einer epoxygruppenhaltigen Verbindung umgesetzt wurde,  
n eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 6,  
30 W einen mehrwertigen Brückenrest,  
 $R_f$  einen einwertigen stark fluorierten Fluorkohlenstoffrest,  
m eine Zahl im Wert von 1 bis etwa 20,  
 $R^1$  einen mehrwertigen Rest oder ein Reaktionsprodukt aus einem  
organischen Polyisocyanat der allgemeinen Formel  $R^1(\text{NCO})_p$   
35 und einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung darstellt, wobei  
p einen Wert von 2 bis 4 aufweist.

030044/0716

ORIGINAL DOCUMENT

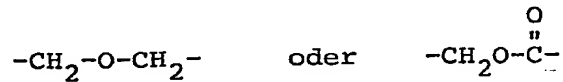
- 1  $R^2$  einen zweiwertigen gesättigten aliphatischen Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem oder zwei nicht benachbarten Sauerstoffatomen in der Kette und  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten.
- 5 13. Masse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxylgruppenhaltige Verbindung aliphatische Alkohole mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxylgruppen enthält.
- 10 14. Masse nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkohole 1,6-Hexandiol und 1,4-Butandiol enthält.
- 15 15. Masse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Diisocyanat ein cycloaliphatisches Diisocyanat ist.
16. Masse nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat Isophorondiisocyanat ist.
- 20 17. Masse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Diisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
18. Masse nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat Toluoldiisocyanat ist.
- 25 19. Masse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner einen durch aktinisches Licht aktivierbaren radikalischen Polymerisationsinitiator enthält.
- 30 20. Masse nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Initiator Diäthoxyacetophenon enthält.
21. Masse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest  $R_f$  in der allgemeinen Formel III einen fluorierten Alkyl-, Alkoxyalkyl- oder einen Perfluoralkylrest der allge-
- 35

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED

1 meinen Formel  $C_n F_{2n+1}$ , darstellt, wobei n einen Wert von 1 bis 12 aufweist.

22. Masse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der  
5 Rest W in der allgemeinen Formel III eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung oder einen der Reste



10 darstellt.

23. Masse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner als Verdünnung olefinisch ungesättigte Monomere enthält.

15

24. Verwendung der Massen nach Anspruch 1 bis 23 zur Herstellung von nicht klebrigen Schutzüberzügen.

25. Verwendung der Massen nach Anspruch 1 bis 23 zum Ver-  
20 binden von Lichtleitern und elektrooptischen Elementen.

25

30

35

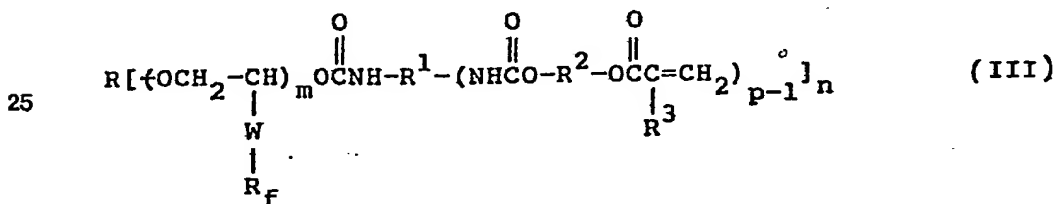
030044/0716

Copyright

1

- 5 Die Vorteile von durch Strahlung härtbaren, insbesondere durch aktinisches Licht härtbaren, Massen, wie die Möglichkeit einer genauen Steuerung von Zeit und Ausmaß der Härtung, die erhöhte Lagerfähigkeit und die Verwendbarkeit als unverdünnte, (d.h. 100 %) Feststoffe, hat beträchtliches  
 10 Interesse an der Entwicklung solcher Massen geweckt. Durch die vorliegende Erfindung wird eine neue durch Strahlung härtbare Masse zur Verfügung gestellt, die sich insbesondere für spezielle Verwendungszwecke, beispielsweise zur Verbindung von elektro-optischen Komponenten, sowie als Schutz-  
 15 beschichtung eignet.

Gegenstand der Erfindung sind Polyätherurethanacrylate mit Fluorkohlenstoff-Substituenten. Ferner sind Gegenstand der Erfindung durch Strahlung härtbare fluorkohlenstoffsubstituierte Polyätherurethanacrylate der allgemeinen Formel  
 20 III



- 30 in der  
 R den Rest oder das Umsetzungsprodukt einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung mit n Hydroxylgruppen darstellt, die mit einer epoxygruppenhaltigen Verbindung umgesetzt wurde,  
 n eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 6,  
 35 W einen mehrwertigen Brückenrest,  
 R<sub>F</sub> einen einwertigen stark fluorierten Fluorkohlenstoffrest,

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED



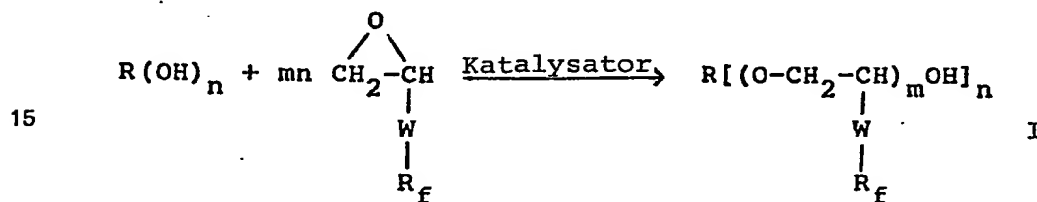
- 1 m eine Zahl im Wert von 1 bis etwa 20,  
R<sup>1</sup> einen mehrwertigen Rest oder ein Reaktionsprodukt aus  
einem organischen Polyisocyanat der allgemeinen Formel  
R<sup>1</sup>(NCO)<sub>p</sub> (vorzugsweise ein cycloaliphatisches oder aromati-  
5 sches Polyisocyanat) und einer hydroxylgruppenhaltigen Ver-  
bindung darstellt, wobei p einen Wert von 2 bis 4 aufweist,  
R<sup>2</sup> einen zweiwertigen gesättigten aliphatischen Rest mit 2  
bis 6 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem oder zwei  
nicht benachbarten Sauerstoffatomen in der Kette und  
10 R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten.

- Die erfindungsgemäßen fluorkohlenstoffsubstituierten Poly-  
ätherurethanacrylate (nachstehend der Kürze halber als  
Fluorkohlenstoffätheracrylate bezeichnet) sind härtpbar, d.h.  
15 polymerisierbar, in Gegenwart von Katalysatoren oder  
Initiatoren, die unter dem Einfluß von Strahlung, wie  
aktinischem Licht oder Infrarotstrahlen (Wärme) freie  
Radikale freisetzen oder erzeugen. Freie Radikale können  
in dem System durch thermische oder durch Licht verursachte  
20 Zersetzung bekannter radikalischer Initiatoren, wie Per-  
oxide, erzeugt werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen  
sind auch durch Bestrahlung mit Elektronen, sogar bei  
vollständiger Abwesenheit eines Initiators härtpbar. Die Be-  
zeichnung "aktinisches Licht" bedeutet Strahlung, die in der Lage ist,  
chemische Veränderungen hervorzurufen.  
25 Die erfindungsgemäße härtpbare Masse kann als nicht klebri-  
ger Schutzüberzug verwendet werden. Außerdem ist die ge-  
härtpete Masse gut zur Verwendung für Klebstoffe bei Anwen-  
dungsgebieten geeignet, in denen optische Durchlässigkeit  
erforderlich ist, da sie eine optische Durchlässigkeit von  
30 mindestens 95 % und einen niedrigen Brechungsindex auf-  
weist. Diese Verwendbarkeit zum Verbinden von Lichtleitern und elektro-  
optischen Elementen ist Gegenstand einer gleichzeitig eingereichten  
Patentanmeldung, auf die hiermit Bezug genommen wird.  
Die erfindungsgemäßen fluorkohlenstoffsubstituierten Poly-  
ätherurethanacrylate können im allgemeinen nach bekannten  
35 Verfahren hergestellt werden. Ein Herstellungsverfahren wird  
nachstehend erläutert:

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED

- 1 I. Herstellung eines fluorkohlenstoffsubstituierten Poly-  
ätheralkohols (nachstehend als Fluorkohlenstoffalkohol  
oder Fluorkohlenstoffpolyol bezeichnet)
- 5 Ein fluorkohlenstoffsubstituierter (die Substituierung ent-  
spricht dem Rest  $-W-R_f$  im Endprodukt) Polyätheralkohol wird  
durch ringöffnende Additionspolymerisation eines fluorkohlen-  
stoffsubstituierten Epoxids mit einer hydroxylgruppenhalti-  
gen Verbindung, die n Hydroxylgruppen enthält, hergestellt.
- 10 Diese Umsetzung kann durch nachstehendes Reaktionsschema I  
wiedergegeben werden:



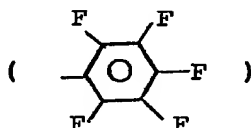
- 20 In den Formeln des vorstehenden Reaktionsschemas I bedeutet  
 $R_f$  einen anhängenden einwertigen stark fluorierten aliphati-  
schen, Aryl- oder Alkarylrest. Der Begriff "anhängend" be-  
deutet, daß der Rest kein Teil des Kohlenstoff-Grundgerüsts  
ist, daß er also nicht zur Kette gehört. "Stark fluoriert"
- 25 bedeutet, daß im allgemeinen 35 bis 85, vorzugsweise 50 bis 77  
Gewichtsprozent des Fluorkohlenstoffrestes Fluoratome dar-  
stellen, wobei mindestens 75 % der nicht zur Kette gehörenden  
Kohlenstoffvalenzen an Fluoratome gebunden sind. Der Wert für  
die Gewichtsprozent der Fluoratome in den vorzugsweise gesät-  
30 tigten anhängenden Fluorkohlenstoffresten wird durch Division  
des gesamten Atomgewichts des Restes durch das gesamte Atomge-  
wicht der in den Resten vorhandenen Fluoratome ermittelt. Bei-  
spielsweise enthält der Rest  $-CF_3$  82,6 Gewichtsprozent Fluor.  
Falls der Rest  $R_f$  mehrere Kohlenstoffatome in einer Kette ent-  
35 hält, kann diese unverzweigt, verzweigt oder cyclisch sein;  
vorzugsweise ist sie unverzweigt. Eine solche Kohlenstoffkette

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED

- 1 kann durch zweiwertige Sauerstoff- oder dreiwertige Stickstoffatome unterbrochen sein, die jeweils nur an Kohlenstoffatome gebunden sind. Falls solche Heteroatome anwesend sind, enthält die Kohlenstoffkette jedoch vorzugsweise höchstens
- 5 eines dieser Heteroatome auf jeweils zwei Kohlenstoffatome. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoff-, Brom- oder Chloratome können ebenfalls enthalten sein; vorzugsweise ist jedoch höchstens eines dieser Atome pro jeweils zwei Kohlenstoffatome in der Kette vorhanden. Die nicht zum Gerüst gehörenden Valenzbindungen sind deshalb vorzugsweise Kohlenstoff-Fluor-Bindungen. Dies heißt, daß der Rest  $R_f$  vorzugsweise
- 10 perfluoriert ist. Die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome im Rest  $R_f$  kann in einem verhältnismäßig breiten Bereich liegen und beispielsweise 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 12 betragen.
- 15 Falls der Rest  $R_f$  ein cyclischer Rest ist oder einen solchen enthält, dann besteht diese Einheit vorzugsweise aus 5 oder 6 Ringatomen, von denen 1 oder 2 Heteroatome, wie Sauerstoff- und/oder Stickstoffatome sein können. Falls  $R_f$  einen Arylrest bedeutet, so enthält dieser ein oder zwei Ringe.
- 20 Falls  $R_f$  einen aromatischen Rest darstellt, kann dieser mit niederen Alkylresten, d.h. mit Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert sein. Beispiele für solche Arylreste sind die Perfluorphenyl-,

25

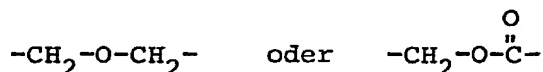


- 4-Trifluormethylphenyl- und Perfluornaphthylgruppe. Der
- 30 Rest  $R_f$  enthält ferner vorzugsweise keine olefinischen oder anderen ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, er ist also ein gesättigter aliphatischer oder heterocyclischer Rest. Bevorzugte Beispiele für geeignete Reste  $R_f$  sind fluorierte Alkylreste, wie  $-\text{CF}_3$  oder  $-\text{C}_8\text{F}_{17}$  und Alkoxyalkylreste, wie  $-\text{CF}_3\text{OCF}_2-$ , wobei die perfluorierten unverzweigten Alkylreste der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  mit  $n$
- 35 im Wert von 1 bis 12 bevorzugt sind.

030044/0716

1 In den Formeln des Reaktionsschemas I bedeutet W einen  
mehrwertigen Brückenrest. Der Rest W besitzt eine Valenz  
von mindestens zwei und stellt vorzugsweise eine Kohlen-  
stoff-Kohlenstoff-Einfachbindung oder einen der Reste

5



dar. Der Rest  $-\text{W}-\text{R}_\text{f}$  wird als "anhängender Fluorkohlenstoff-  
substituent" oder als "stark fluorierte Fluorkohlenstoff-  
10 substituent" bezeichnet. Die letztgenannte Bezeichnung wird  
vor allem benutzt, wenn sowohl  $-\text{W}-\text{R}_\text{f}$  als auch  $-\text{R}_\text{f}$  stark  
fluoriert sind.

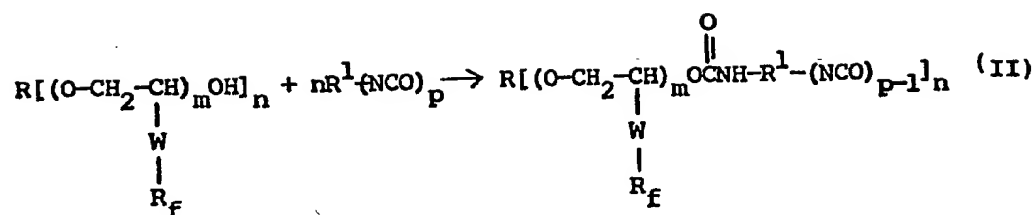
Für die Umsetzung nach dem Reaktionsschema I kann beispiels-  
15 weise eine Lewisäure, die gegebenenfalls mit einer Organozinn-  
verbindung modifiziert ist, als Katalysator verwendet werden.  
Im allgemeinen kann die Umsetzung ohne Lösungsmittel bei  
einer Temperatur von etwa 25 bis 150°C durchgeführt werden.  
Bei der Umsetzung wird der Fluorkohlenstoffsubstituent des  
20 Epoxids (der Rest  $-\text{W}-\text{R}_\text{f}$  im Reaktionsschema I) der anhän-  
gende Fluorkohlenstoffsubstituent des erfindungsgemäßen Poly-  
ätherurethanacrylates. Bei diesem Herstellungsverfahren  
wird die Art des Fluorkohlenstoffsubstituenten des Endpro-  
duktes also durch die in der ersten Stufe umgesetzten Ver-  
25 bindungen bestimmt.

## II. Herstellung eines fluorkohlenstoffsubstituierten Poly- äthers mit Isocyanat-Endgruppen

30 Die nach dem Reaktionsschema I erhaltene Verbindung wird mit  
einem organischen Polyisocyanat  $\text{R}^1(\text{NCO})_\text{p}$ , in dem p einen  
Wert von 2 bis 4 hat, gemäß folgendem Reaktionsschema II  
umgesetzt:

35

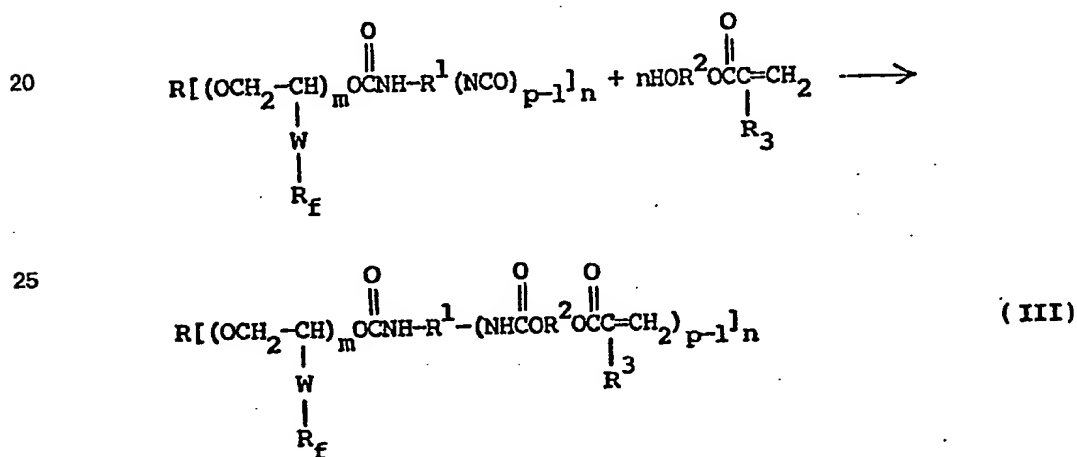
03004470716



Die Umsetzung gemäß Reaktionsschema II wird nachstehend erläutert.

### III. Herstellung der Fluorkohlenstoffacrylate.

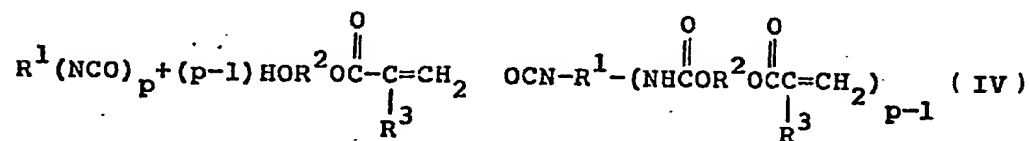
Die neuen fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätherurethanacrylate werden durch Umsetzung des gemäß Reaktionsschema II erhaltenen Produktes mit einem Hydroxyalkylacrylat gemäß nachstehendem Reaktionsschema III hergestellt.



In den Formeln der Reaktionsschemata I, II und III haben die Reste  $R$ ,  $R_f$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$  und  $W$  die vorstehend angegebene Bedeutung.

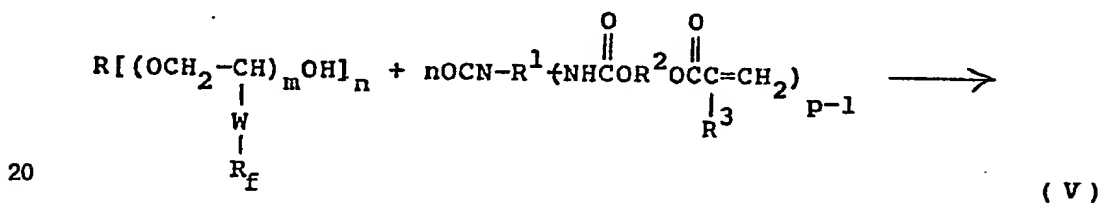
- 1 Gemäß einem weiteren Verfahren können die Fluorkohlenstoff-  
acrylate der Erfindung auch durch Umsetzung eines Hydroxy-  
alkylacrylates mit einem organischen Diisocyanat zu einem  
Polyisocyanatoalkylacrylat gemäß Reaktionsschema IV

5

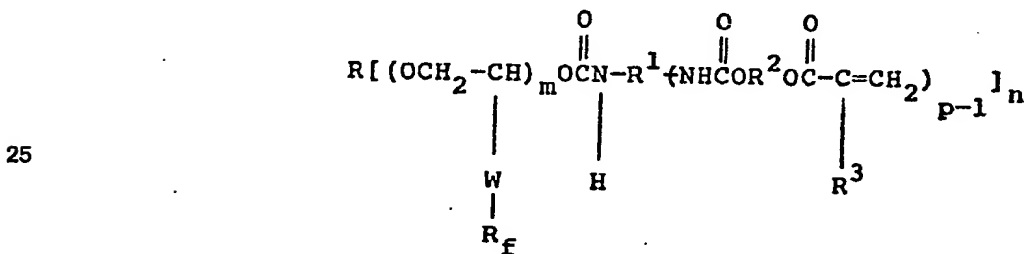


10

- und anschließende Umsetzung des dabei erhaltenen Produktes  
mit einem fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätheralkohol,  
wie dem gemäß Reaktionsschema I erhaltenen Produkt, herge-  
stellt werden. Diese Umsetzung wird durch nachstehendes Re-  
15 aktionsschema V wiedergegeben:



20



25

- 30 In den Reaktionsschemata IV und V haben alle Reste die vor-  
stehend angegebene Bedeutung.

Die fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätheralkohole gemäß  
Reaktionsschema I können durch Copolymerisation des Fluorkoh-  
35 lenstoff-Epoxids mit mindestens einem Oxacycloalkan, das ge-  
gebenenfalls Fluoratome als Substituenten enthalten kann, mo-

- 1 difiziert werden. Die Oxacycloalkane (cyclische Äther) sind  
cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens einem  
Sauerstoffatom in dem aliphatischen Ring. Oxacycloalkane  
polymerisieren unter Ringöffnung zu Polyäthern. Besonders  
5 geeignete Oxacycloalkane sind die als Oxirane, Oxethane und  
Oxolane bekannten, zwei, drei und vier Kohlenstoffatome ent-  
haltenden Verbindungen, die zusammen mit einem Sauerstoff-  
atom, 3-, 4- und 5-gliedrige Ringe ergeben. Die fluorkohlen-  
stoffsubstituierten Polyätheralkohole im Reaktionsschema I  
10 können mit höchstens etwa 80 Gewichtsprozent Oxacycloalkane,  
die keine Fluoratome enthalten, modifiziert werden.

Der selektive Einbau von Oxacycloalkanen in die Fluorpoly-  
ätherurethanacrylate stellt ein Verfahren zur Steuerung der  
15 optischen Eigenschaften des Endpolymerisates dar. Beispiels-  
weise erhöht eine Verminderung des Fluorgehaltes des Poly-  
merisates durch Vergrößerung der Menge an Oxacycloalkanen in  
der Polyätherkette im allgemeinen deren Brechungsindex.

- 20 Geeignete Hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, die als  
Initiatoren im Reaktionsschema I verwendet werden können,  
enthalten vorzugsweise 1 bis 6 Hydroxylgruppen. Zu diesen  
Verbindungen gehören Wasser und monomere oder polymere ali-  
phatische Alkohole mit 1 bis 18 oder mehr Kohlenstoffatomen.  
25 Beispiele für derartige aliphatische Alkohole sind Methanol,  
Äthanol, 2-Chloräthanol, Isopropanol, Octanol-1,  
Dodecanol, Cyclohexanol, Äthylenglykol, Propylenglykol,  
1,3-Butandiol, 3,4-Dibrom-1,4-butandiol, 1,4-Butandiol,  
Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclo-  
30 hexandimethanol, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthanol, 2-[2-(Hydroxy-  
äthoxy)-äthoxy]-äthanol, 2-[-2-[2-(Hydroxyäthoxy)-äthoxy]-  
äthoxy]-äthanol, 3-(3-Hydroxypropoxy)-propanol, Glycerin,  
Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit,  
1,1,4,4-Tetrahydroperfluortetramethylenglykol, 1,1,5,5-Tetra-  
35 hydroperfluorpentamethylenglykol und 1,1,6,6-Tetrahydroper-  
fluorhexamethylenglykol sowie die in der US-PS 3 318 960 be-

1       ...eben monomeren Alkohole. Bevorzugte Hydroxylgruppen-  
haltige Verbindungen zur Verwendung als Initiatoren sind  
die kurzkettigen aliphatischen endständigen Dirole mit 4  
bis 6 Methylengruppen, wie 1,6-Hexandiol und 1,4-Butandiol.

5

Zur Verwendung in vorliegender Erfindung geeignete polymere  
aliphatische Alkohole enthalten im allgemeinen nur Kohlen-  
stoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome und weisen 1 bis  
6 Hydroxylgruppen auf. Die Hydroxylgruppen können primär  
10       oder sekundär sein und sollen im allgemeinen in einer An-  
zahl von etwa 1 pro 1000 Molekulargewichtseinheiten vorhan-  
den sein, d.h. ein Hydroxyläquivalentgewicht von höchstens  
1000 ist bevorzugt. Polymere aliphatische Alkohole mit einem  
Hydroxyläquivalentgewicht über etwa 1000 ergeben im allge-  
15       meinen Polyätherurethanacrylate mit einem Fluorgehalt, der  
zu niedrig ist, um die vorteilhaften Eigenschaften der er-  
findungsgemäßen Verbindungen zur Geltung zu bringen.

Polymere Dirole und Triole mit einem Molekulargewicht von  
höchstens etwa 2000 (entsprechend einem Hydroxyläquivalent  
20       von 670 bzw. 1000 bei Triolen bzw. Diolen) stellen eine be-  
vorzugte Klasse von polymeren aliphatischen Alkoholen dar.

Weitere geeignete polymere aliphatische Alkohole sind Poly-  
esterpolyole, wie die in der US-PS 3 169 945 beschriebenen  
25       Lactonpolyester (insbesondere die Polyester mit mindestens  
zwei endständigen Hydroxylgruppen, die bei der Umsetzung  
von  $\epsilon$ -Caprolacton und einem Polyol entstehen), die in der  
US-PS 3 641 199 beschriebenen Polyester-Kondensationspoly-  
merisate mit endständigen Hydroxylgruppen, die in der  
30       US-PS 3 457 326 beschriebenen, im wesentlichen linearen ge-  
sättigten Polyester mit endständigen Hydroxylgruppen, die  
in der US-PS 3 931 117 beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen  
Polyester und die in der US-PS 3 960 572 beschriebenen Block-  
polymerisate aus Polyäthern und Polyestern mit endständigen  
35       Hydroxylgruppen. Zu den geeigneten Polyäther-Blockpolymeri-  
saten gehören ferner die in der US-PS 3 641 199 beschriebe-



- 1   nen Polyäther-Kondensationspolymerisate mit endständigen  
Hydroxylgruppen, die in der US-PS 3 457 326 beschriebenen im  
wesentlichen linearen gesättigten Polyäther mit endständigen  
Hydroxylgruppen, die in den US-PSen 3 499 852, 3 697 485  
5   und 3 711 444 beschriebenen Polyalkylenätherpolyolen und  
die in der US-PS 3 850 770 beschriebenen Polyäthylenglykole  
und Polypropylenglykole. Zu den geeigneten Polyolefinpoly-  
olen gehören die in der US-PS 3 678 014 beschriebenen sowie  
die aus J. Polymer Science, Part A-1, Vol. 5 (1967), S. 2693  
10   bekannten  $\alpha, \omega$ -Diole aus Äthylen. Besonders geeignet sind  
die technischen Caprolactonpolyole mit der Bezeichnung  
"NIAx", wie PCP-O200, PCP-O210, PCP-O230 und PCP-O300; vgl.  
technical bulletin F42464 der Union Carbide Corp.
- 15   Weitere geeignete hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, die  
bei der Umsetzung gemäß Reaktionsschema I als Initiatoren  
verwendet werden können, sind Polysiloxanpolyole, wie die  
in den US-PSen 4 098 742 und 3 886 865 beschriebenen Diorga-  
nopolysiloxane mit endständigen Hydroxylgruppen und die in  
20   den US-PSen 3 577 264, 3 976 676 und 4 013 698 beschriebenen  
Siloxane mit einer reaktiven funktionellen Hydroxylgruppe an  
mindestens zwei ihrer Siliciumatome.
- 25   Geeignete epoxidhaltige Verbindungen mit anhängenden stark  
fluorierten Fluorkohlenstoffsubstituenten (die zu dem Rest  
-W-R<sub>F</sub> im Endpolymerisat werden) sind die fluoraliphatischen  
Glycidylätherverbindungen einschließlich der Perfluoralkyl-  
glycidyläther, wie Perfluorisopropylglycidyläther, dessen  
Herstellung in der US-PS 3 361 685 beschrieben ist; die  
30   1,1-Trihydrofluoralkylglycidyläther, wie der 1,1,3-Trihydro-  
tetrafluoräthylglycidyläther, dessen Herstellung in der  
US-PS 3 417 035 beschrieben ist, die 1,1-Dihydroperfluor-  
alkylglycidyläther, wie der 1,1-Dihydrotrifluoräthylglyci-  
dyläther, 1,1-Dihdropentafluorpropylglycidyläther,  
35   1,1-Dihydroheptafluorbutylglycidyläther, 1,1-Dihdropenta-  
decafluoroctylglycidyläther, 1,1-Dihydrohepta-decafluornonyl-

1 glycidyläther und andere verwandte Verbindungen, deren Herstellung in der US-PS 3 591 547 beschrieben ist, und die Glycidylperfluoralkanoate, wie Glycidylperfluoracetat, Glycidylperfluorpropionat Glycidylperfluorbutyrat und  
5 Glycidylperfluorooctat, die durch Veresterung von Glycerin und der entsprechenden Perfluorcarbonsäure hergestellt werden, sowie die Glycidyläther von fluorierten Phenolen, wie Perfluorphenylglycidyläther und Perfluormethylphenylglycidyläther.

10

Beispiele für oxaheterocyclische Verbindungen, die mit den fluorkohlenstoffsubstituierten Epoxiden zur Herstellung der Fluorkohlenstoffalkohole und -polyole copolymerisiert werden können, sind Äthylenoxid, alkylensubstituierte Äthylenoxide, wie Propylenoxid, Epichlorhydrin, Butylenoxid,  
15 alkenylsubstituierte Äthylenoxide, wie Butenyloxid, arylsubstituierte Äthylenoxide, wie Styroloxid, Benzyläthylenoxid, Glycidyläther, wie Methylglycidyläther, Butylglycidyläther, Phenylglycidyläther, 3-Phenylpropylglycidyläther,  
20 Cyclohexylglycidyläther, Cycloalkyloxide, wie Cyclohexenoxid, Cyclopentenoxid und Limonenoxid, Oxetane, wie Oxetan und 2,2-Dimethyloxetan, und Oxolane, wie Tetrahydrofuran. Weitere geeignete copolymerisierbare Epoxide und Glycidyläther sind in der US-PS 3 417 035 beschrieben.

25

Bevorzugte Katalysatoren zur Herstellung der Fluorkohlenstoffalkohole und Polyole gemäß Reaktionsschema I sind Katalysatorsysteme, die enthalten:

(1) eine fluorierte Säure, nämlich ein Bis-(fluoriertes aliphatisches Sulfonyl)-alkan oder eine fluorierte aliphatische Sulfonsäure, sowie eine Lewis-Säure der allgemeinen Formel  $H_a X F_{b+a}$ , in der X ein Aluminium-, Bor-, Phosphor-, Arsen-, Zinn- oder Antimonatom darstellt, b die höchste Oxidationsstufe von X bedeutet und a einen Wert von 0 oder  
30 1 besitzt, und  
35

1 (2) eine mehrwertige Zinnverbindung, gemäß DE-OS 29 19 834.  
Zahlreiche andere Katalysatoren eignen sich ebenfalls zur  
Herstellung der Fluorkohlenstoffalkohole durch kationische  
Polymerisation. Geeignete Lewis-Säuren-Katalysatoren sind  
5 in den US-PSen 3 269 961, 3 850 856, 3 910 878, 3 910 879  
und 3 980 579 beschrieben. Geeignete Aluminiumalkoholat-  
Katalysatoren sind in der US-PS 3 318 960 beschrieben und  
die Verwendung von Diäthylzink zur Polymerisation von Gly-  
cidyläthern ist in der US-PS 3 361 685 offenbart.

10 Die Fluorkohlenstoffalkohole werden gemäß Reaktionsschema I  
durch Umsetzung von 1 bis 20 Moläquivalenten der Fluorkoh-  
lenstoff-Epoxyverbindung mit einem Hydroxyläquivalent des  
hydroxylgruppenhaltigen Initiators hergestellt. Die für die  
15 Umsetzung erforderliche Temperatur und Zeit hängt von den  
jeweiligen Umsetzungsteilnehmern und den verwendeten Mengen  
sowie von Art und Menge des eingesetzten Katalysators ab. Im  
allgemeinen genügen Temperaturen von etwa 20 bis 200°C und  
Reaktionszeiten bis 24 Stunden für die Umsetzung. Die  
20 Katalysatorkonzentration bei dem bevorzugten Gemisch aus  
fluorierter Säure und organischer Zinnverbindung beträgt  
etwa 0,1 bis 1 % der Gesamtmasse der Umsetzungsteilnehmer.  
Im allgemeinen ist die für die Umsetzung erforderliche Tem-  
peratur umso niedriger und die Reaktionszeit umso kürzer, je  
25 höher die Katalysatorkonzentration ist. Zur Erleichterung  
der Umsetzung kann ein inertes organisches Lösungsmittel,  
wie Dichlormethan oder Chloroform verwendet werden.

30 Für die Herstellung der Fluorkohlenstoffacrylate geeignete  
Polyisocyanate können aliphatisch, cycloaliphatisch oder  
aromatisch sein. Beispiele für geeignete Diisocyanate sind  
in den US-PSen 3 641 199, 3 700 643 und 3 960 572 beschrieben.  
Bevorzugt sind die cycloaliphatischen und aromatischen Di-  
isocyanate, insbesondere Isophorondiisocyanat und Toluoldi-  
35 isocyanat (Toluol-2,4-diisocyanat).

- 1 Eine beispielhafte Aufzählung von Hydroxyalkylacrylaten, die  
sich zur Herstellung der Polyätherurethanacrylate eignen, ist  
in der US-PS 3 577 262 enthalten. Andere geeignete Verbindun-  
gen sind Hydroxyalkylpolyacrylate, wie Trimethylolpropandi-  
5 acrylat und Pentaerythrittriacrylat.

Die Umsetzung von Fluorkohlenstoffalkohol, Diisocyanat und  
Hydroxyalkylacrylat zur Herstellung des Polyätherurethan-  
acrylats gemäß Reaktionsschema II und III oder IV und V wird  
10 in aufeinanderfolgenden Stufen bei Temperaturen von etwa  
20 bis 100°C in einer Zeit von etwa 10 Minuten bis einige  
Stunden durchgeführt, die ausreicht, um die Umsetzung herbei-  
zuführen. Vorzugsweise wird zur Beschleunigung der Umsetzung  
ein zinnhaltiger Katalysator wie Diphenyldibutylzinndilaurat,  
15 verwendet. Andere geeignete Katalysatoren sind Verbindungen  
mit tertiären Aminogruppen und Titanverbindungen. Im allgemei-  
nen wird der Katalysator in einer Menge von etwa 0,01 bis  
1,5 % der Gesamtmasse der Umsetzungsteilnehmer verwendet.

20 Je nach der beabsichtigten Verwendung des Fluorkohlenstoff-  
acrylates können verschiedene Stoffe, wie Härtungskatalysa-  
toren, Füllstoffe, Streckmittel, Pigmente und Farbstoffe,  
zugesetzt werden.

25 Verdünnende Monomere werden den fluorkohlenstoffsubstituier-  
ten Polyätherurethanacrylaten der Erfindung zur Verminderung  
ihrer Viskosität und Erhöhung oder Verminderung ihrer Här-  
tungsgeschwindigkeit zugesetzt. Solche verdünnenden Monomeren  
können in Mengen bis zum Zweifachen oder mehr der Masse des  
30 Polyätherurethanacrylats verwendet werden. Als verdünnende  
Monomere eignen sich alle olefinisch ungesättigten Monomeren,  
die mit dem erfindungsgemäßen Polyätherurethanacrylat ver-  
träglich und copolymerisierbar sind. Zu den geeigneten olefi-  
nisch ungesättigten Monomeren zählen Acrylsäure, Acrylate und  
35 Acrylester, wie Methacrylsäuremethylester, Acrylsäureäthyl-  
ester, Acrylsäure-2-äthylhexylester, Acrylsäurecyclohexylester,

- 1 ferner Styrol und seine Derivate, wie 2-Chlorstyrol und  
2,4-Dichlorstyrol, Acrylamid, Acrylnitril, Acrylsäure-tert.-  
butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäurebutylester,  
Methacrylsäure-2-(N-butylcarbamy)-äthylester und Methacryl-  
5 säure-2-(N-äthylcarbamy)-äthylester, sowie N-Vinyl-2-  
pyrrolidon. Besonders bevorzugte verdünnende Monomere sind  
Acrylsäure und Methacrylsäureester von 1,1-Dihydroperfluor-  
alkanolen, wie Acrylsäure-2,2,2-trifluoräthylester,  
Methacrylsäure-1,1-dihydroperfluorpropylester, Acrylsäure-  
10 1,1-dihydroperfluorbutylester und Methacrylsäure-1,1-dihydro-  
perfluorooctylester. Andere verdünnende Monomere können der  
erfindungsgemäßen Masse zur Erhöhung der Vernetzungsdichte  
einverleibt werden. Hierzu gehören 1,4-Butylendimethacrylat  
oder -acrylat, 1,1,6,6-Tetrahydroperfluorhexandioldiacrylat,  
15 Äthylendimethacrylat, Glycerindiacrylat oder -methacrylat,  
Glycerintriacrylat oder -trimethacrylat, Pentaerythrittri-  
acrylat oder -trimethacrylat, Diallylphthalat, Dipenta-  
erythritpentaacrylat, Neopentylglykoltetriacrylat und 1,3,5-  
Tri-(2-methacryloxyäthyl)-s-triazin.

20

Geeignete Katalysatoren oder Initiatoren für die Polymerisa-  
tion (Härtung) der erfindungsgemäßen Massen sind Katalysa-  
toren, die bei Einwirkung von Energie in Form von Strahlung,  
wie Wärme, aktinisches Licht oder Elektronenstrahlen, freie  
25 Radikale freisetzen oder erzeugen. Solche Katalysatoren sind  
bekannt und häufig im Zusammenhang mit Polymerisationsverfah-  
ren beschrieben; vgl. Kapitel II des Buches "Photochemistry"  
von Calvert und Pitts, John Wiley & Sons (1966).

- 30 Beispiele für radikalische Katalysatoren sind die üblichen  
durch Wärme aktivierbaren Katalysatoren, wie organische Per-  
oxide und organische Hydroperoxide, beispielsweise Benzoyl-  
peroxid, tert.-Butylperbenzoat, Cumolhydroperoxid und Azo-  
bisisobutyronitril. Die bevorzugten Katalysatoren sind Photo-  
35 polymerisationsinitiatoren, die die Polymerisation bei Be-  
strahlung der Masse erleichtern. Zu diesen Initiatoren gehö-

1 ren Acyloin und dessen Derivate, wie Benzoin, Benzoin-  
methyläther, Benzoinäthyläther, Benzoinisopropyläther,  
Benzoinisobutyläther und  $\alpha$ -Methylbenzoin, Diketone, wie  
Benzyl- und Diacetyl, organische Sulfide, wie Diphenylmono-  
5 sulfid, Diphenyldisulfid, Decylphenylsulfid und Tetramethyl-  
thiurammonosulfid, S-Acyldithiocarbamate, wie S-Benzoyl-  
N,N-dimethyldithiocarbamat, Phenone, wie Acetophenon,  
 $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tribromacetophenon,  $\alpha,\alpha$ -Diäthoxyacetophenon und  
o-Nitro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -tribromacetophenon, Benzophenone, Benzophenone  
10 und p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon, Sulfonylhalogenide,  
wie p-Toluolsulfonylchlorid, 1-Naphthalinsulfonylchlorid,  
2-Naphthalinsulfonylchlorid, 1,3-Benzoldisulfonylchlorid,  
2,4-Dinitrobenzolsulfonylbromid und p-Acetamidobenzolsulfo-  
nylchlorid. Der Initiator wird normalerweise in einer Menge  
15 von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent der gesamten polymeri-  
sierbaren Masse verwendet. Bei einer geringeren Menge als  
0,01 Gewichtsprozent wird die Polymerisationsgeschwindigkeit  
sehr niedrig. Wenn der Initiator dagegen in größerer Menge  
als etwa 5 Gewichtsprozent verwendet wird, kann keine ent-  
20 sprechend verbesserte Wirksamkeit erwartet werden. Vorzugs-  
weise werden etwa 0,25 bis 1,0 Gewichtsprozent Initiator in  
der polymerisierbaren Masse verwendet. Ein Katalysator ist  
nicht erforderlich, wenn die Härtung der erfindungsgemäßen  
Masse nach bestimmten Härtungsverfahren, bei Bestrahlung  
25 mit Elektronen, vorgenommen wird.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teileangaben in  
den Beispielen beziehen sich auf das Gewicht, soweit nichts  
anderes angegeben ist. In den Beispielen werden die Poly-  
30 ätherpolyole mit anhängenden Fluorkohlenstoffresten nach fol-  
gendem allgemeinen Verfahren hergestellt:

Zur Herstellung der Fluorkohlenstoffalkohole wird ein mit  
einem Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgerüsteter  
35 Umsetzungskolben verwendet, der während der Umsetzung frei  
von Feuchtigkeit gehalten wird. Bei jedem Ansatz wird die

1 hydroxylgruppenhaltige Verbindung (im allgemeinen etwa  
 0,1 Mol) und 0,3 Gewichtsprozent eines Katalysatorsystems  
 aus Bis-(trifluormethylsulfonyl)-phenylmethan  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$   
 und Dibutyldiphenylzinn,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}$ , in den Kolben ein-  
 5 gespeist und unter Rühren auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Sodann werden  
 das Fluorkohlenstoff-Epoxid und gegebenenfalls ein copolyme-  
 risierbares Oxacycloalkan, beispielsweise ein Oxiran, Oxetan  
 oder Oxolan, das keine Fluoratome enthält, im Verlauf von  
 0,5 bis 1 Stunde unter Rühren und Erwärmung in den Kolben  
 10 getropft. Das erhaltene Gemisch wird bei Normaldruck und  
 einer Temperatur von 50 bis  $125^\circ\text{C}$  gerührt, bis die Umsetzung  
 im wesentlichen abgeschlossen ist. Die dafür benötigte Zeit  
 beträgt im allgemeinen 8 bis 24 Stunden. Sodann wird die um-  
 gesetzte Masse unter einem Druck von etwa 0,5 Torr ausrei-  
 15 chende Zeit auf etwa  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, um flüchtige Bestandteile  
 zu entfernen. Das Molverhältnis von Initiator (Hydroxylver-  
 bindung) zu Fluorkohlenstoff-Epoxid und gegebenenfalls Oxa-  
 cycloalkan wird geändert, um das Hydroxyläquivalent des er-  
 haltenen Fluorkohlenstoffalkohols zu regeln.

20

#### Beispiele 1 bis 21

Nach dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren wer-  
 den verschiedene Fluorkohlenstoffalkohole hergestellt. In  
 nachstehender Tabelle I sind die eingesetzten Initiator-  
 25 alkohole, Fluorkohlenstoff-Epoxide, Molverhältnisse von  
 Alkohol zu Epoxid, Umsetzungstemperatur und Molverhältnis  
 von Bis-(trifluormethylsulfonyl)-phenylmethan (im Handel als  
 Phenyldisulfon oder  $\text{PDS}$  bezeichnet) zu Dibutyldiphenylzinn  
 im Katalysatorsystem angegeben. Ebenfalls angegeben sind die  
 30 prozentuale Epoxidumwandlung, das Hydroxyläquivalentgewicht,  
 die Polydispersität ( $\rho$  = das Verhältnis des Massenmittels zum  
 Zahlenmittel des Molekulargewichts) und die Werte von  $m$  und  
 $n$  in der allgemeinen Formel des erhaltenen Alkohols. Schließ-  
 lich sind in Tabelle I auch die Glasübergangstemperatur  $T_g$ ,  
 35 der Schmelzpunkt  $T_m$  und der Brechungsindex der erhaltenen  
 Fluorkohlenstoffalkohole angegeben.

030044/0716

- 1 Die Polydispersität wird durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Chromatographen von Waters Associates mit einer Microstyrogelsäule bestimmt. Die Hydroxyläquivalentgewichte werden durch Umsetzung der Hydroxylgruppe mit
- 5 Phenylisocyanat, Zusetzen eines Amins zur Entfernung von überschüssigem Phenylisocyanat und Titrieren des überschüssigen Amins mit verdünnter Salzsäure erhalten. Der Wert für  $m$  wird aus dem Hydroxyläquivalentgewicht berechnet. Die Werte für  $T_g$  und  $T_m$  werden durch Differential-Thermoanalyse gemessen.
- 10 (Unter Verwendung des Differential-Thermoanalysegerätes 900 DTA mit der Gebrauchsanleitung von E.I. duPont de Nemours und Company). Die Brechungsindizes werden auf einem Refraktometer von Karl Zeiss bestimmt.

15

20

25

30

35

030044/0716



Tabelle I

Fluorkohlenstoff-Alkohole  $R_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ W  
-  
R<sub>f</sub>

Beisp. Nr.	Initiator Alkohol, R(OH) <sub>n</sub>	W-R <sub>f</sub>	Ausgangs- Molver- hältnis Alkohol/ Epoxid	Reaktions- temp., °C	Epoxid- Umwand- lung	m	n	Hydroxyl- Äquivalent- gewicht	
1	1,6-Hexandiol	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	1/2	80-100	99,8	1,0	3	524	1,04
2	"	"	1/4	75	99,8	2,0	2	970	1,05
3	"	"	1/5,6	80	94,5	2,6	2	1220	1,06
4	"	"	1/12	75	88	5,3	2	2070	1,12
5	"	"	1/20	75	69	6,9	2	3200	1,11
6	1,4-Butandiol	"	1/4	80	100	2,1	2	987	1,05
7	Tetraäthylen glykol	"	1/3,8	90	97,3	1,6	2	847	1,11
8	1,4-Cyclohexan- dimethanol	"	1/4	CHCl <sub>3</sub> Rückfluß	100	1,4	2	717	1,04
9	1,4-Cyclohexan- diol	"	1/4	105-110	99	1,8	2	880	1,05
10	1,1,6,6-Tetra- hydroperfluor- hexandiol	"	1/4,6	80	90	2,4	2	1226	1,32
11	Trimethylol- propan	"	1/6	85-90	100	2,2	3	1050	1,05
12	1,2,6-Hexantriol	"	1/6	80	99,9	1,9	3	920	1,07

030044/0716

3013827

Tabelle I - Fortsetzung

Beisp. Nr.	Initiator Alkohol, R(OH) <sub>n</sub>	W-R <sub>f</sub>	Ausgangs- Molver- hältnis Alkohol Epoxid	Reaktions- temp., °C	Epoxid- Umwand- lung	m	n	Hydroxyl- Äquivalent- gewicht
13	1,2,6-Hexan- triol	$\begin{array}{c} \text{P} \text{ P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \text{ P} \end{array}$	1/4	83	82	1,6	2	451
14	"	$\begin{array}{c} \text{P} \text{ P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \text{ P} \end{array}$	1/4	60-70	-	1,8	2	737
15	Allylalkohol	-CH <sub>3</sub>	1/30	THF Rückfluß	82,6	13,0	1	-
16	1,6-Hexandiol	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1/4	90	96,8	1,6	2	309
17	"	-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C-F	1/4	80	95	1,8	2	736
18	"	$\begin{array}{c} 1/1-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15} \end{array}$	1/4	80	97,6	1,9	2	555
19	Carbowax 400 c)	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	1/2	90	92,5	2,0	2	1090
20	Q4-3667 d)	"	1/4	80-90	94,4	1,4	2	1240
21	PCP-0200	"	1/4	80-90	99,9	2,0	2	1040

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED

1

Tabelle I - Fortsetzung

	Beisp. Nr.	Tg, °C	Tm, °C	Index 22 n <sub>D</sub>	Verhältnis von $\phi$ DS zu $\phi_{2Bu_2Sn}$ a)
5	1	-62 bis -55	-17	1,365	1/1
	2	-54 " -43	-19	1,356	1/1
	3	-44 " -34	-9	-	1/1
	4	-33 " -23	+3	1,3517	1/1
	5	-28 " -15	+12	1,3502	1/1
10	6	-53 " -35	-7 & -18	1,3549	1/1
	7	-51 " -43	-6	1,360	1/1,5
	8	-51 " -42	kein	1,264	1/1,5
	9	-42 " -32	-13	1,256	1/2
	10	-72 " -58	-10	1,347	1/1,5
15	11	nicht feststell- bar	+2	1,355	1/2
	12	"	-3		1/2
			+34		
20	13	-45 " -40	kein	1,465	1/1,5
	14	-63 " -54	kein	1,3726	1/1
	15	-74 " -84	kein	1,440	1/1
	16	-66 " -58	kein	1,406	1/1
	17	-22 " -14	kein	1,381	1/1,1 b)
	18	-64 " -56	kein	1,379	1/1,3
	19	-56 " -47	-29	1,372	1/1,1
25	20	-76 " -58	+1	1,404	1/1,1
	21	-64 " -53	+ 35	1,381	1/1,1
		-41 " -30			

30

Ann.:

a) Diphenyldibutyl-Zinn

b)  $\text{HSbF}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  verwendet an Stelle von Phenyldisulfon

c) Polyoxyäthylenglycol, MG = 400

35 d) Diorganopolysiloxandiol

L

030044/0716

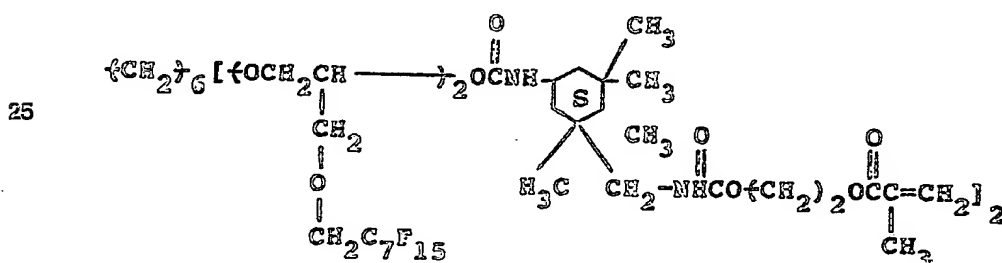
J

ORIGINAL INSPECTED

- 1 Die folgenden zusätzlichen Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätherurethanacrylate.

5 B e i s p i e l 22

- 30 g des Fluorkohlenstoffpolyols gemäß Beispiel 2 werden mit 1 Äquivalent (7,5 g) destilliertes Isophorondiisocyanat versetzt und sorgfältig vermischt. Sodann wird das Gemisch in einem Walzenmischer behandelt, bis das Infrarotspektrum  
10 keinen Peak bei 3,10  $\mu\text{m}$  mehr aufweist, der der Hydroxylgruppe zuzuordnen ist. Dafür sind etwa 2 Stunden erforderlich. Hierauf wird das Gemisch mit 1 Äquivalent, (4,40 g) destillierter Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester versetzt und weiter im Walzenmischer behandelt, bis das Infrarot-  
15 spektrum nicht mehr den Absorptionspeak bei 4,2  $\mu\text{m}$  aufweist, der der Isocyanatgruppe zuzuordnen ist. Gleichzeitig zeigt das Infrarotspektrum einen Peak bei 5,84  $\mu\text{m}$ , der der Urethangruppe zuzuordnen ist. Auch für diese Umsetzung sind etwa 2 Stunden erforderlich. Das erhaltene Fluorkohlenstoff-  
20 ätheracrylat ist ein reines, sehr viskoses Öl, das im wesentlichen folgende Strukturformel aufweist:



- 30 10 Teile des vorstehend erhaltenen Fluorkohlenstoffätheracrylates werden mit einem Gewichtsteil 1,1-Dihydroperfluorooctylmethacrylat zur Verminderung der Viskosität des Gemisches und mit 0,01 Teilen Diäthoxyacetophenon als Photoinitiator  
35 versetzt und sorgfältig vermischt. Sodann wird das Gemisch als 140  $\mu\text{m}$  dicke Schicht zwischen zwei Schichten aus Polyester

- 1 mit einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  gegossen. Bei der Belichtung mit  
einer Xenon/Quecksilberbogenlampe wird die Schicht innerhalb  
1 Minute zu einem zähen, biegsamen, klaren Film ausgehärtet,  
der einen Brechungsindex von 1,402, eine Zugfestigkeit von  
5 85,4  $\text{kg/cm}^2$  und eine Bruchdehnung von 9,4 % aufweist.

## B e i s p i e l e 23 - 25

- Beispiel 22 wird mit der Änderung wiederholt, daß verschie-  
dene der in Tabelle I aufgeführten Fluorkohlenstoffpolyole  
10 eingesetzt werden. Die Ergebnisse dieser weiteren Versuche  
sind in Tabelle II zusammengefaßt. Isophorondiisocyanat,  
Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester und Diäthoxyacetophenon  
als Photoinitiator wurden wie in Beispiel 22 verwendet.

15

20

25

30

35

L 030044/0716 J

ORIGINAL INSPECTED

Beisp. Nr.	Fluorkohlenstoff- polyol	Verdünnung	Monomer	Eigenschaften des gehärteten Polymerisates			
				Brechungs- index, $n_D^{22}$	Zugfestig- keit, kg/cm <sup>2</sup>	Bruchdehnung, %	
23	Beisp. 9		10 % 1,1-Dihydroxy- perfluorooctyl- methacrylat	1,395	145	14,4	
24	Beisp. 6		10 % 1,1-Dihydroxy- perfluorooctyl- methacrylat	1,411	155	40,8	
25	Beisp. 11		10 % 1,1-Dihydroxy- perfluorooctyl- methacrylat	1,397	77	6,7	

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED

1

B e i s p i e l e 26 bis 29

Beispiel 22 wird mit der Änderung wiederholt, daß die Herstellung des stark fluorierten Fluorkohlenstoff-substituierten Polyätherurethanacrylats durch Erhitzen des Umsetzungsgemisches mit einer Infrarotlampe in einem Walzenmischer durchgeführt wird. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

L

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED

3013827

Tabelle III

Beisp. Nr.	Fluorkohlenstoff- polyol	Verdünnung	Monomer	Eigenschaften des gehärteten Polymerisates		
				Brechungs- index, $n_D^{22}$	Zugfestig- keit, kg/cm <sup>2</sup>	Bruchdehnung, %
26	Beisp. 14	10 %	1,1-Dihydroxy- perfluorooctyl- methacrylat	1,433	120	46,8
27	Beisp. 3	10 %	1,1-Dihydroxy- perfluorooctyl- methacrylat	1,398	41,3	27,6
28	Beisp. 8	10 %	1,1-Dihydroxy- perfluorooctyl- methacrylat	1,431	145	28
29	Beisp. 2	keines		1,402	20	12,8

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED



1                                      B e i s p i e l      30

Zur Herstellung eines Fluorkohlenstoffpolyätherurethan-  
acrylates werden 20 Teile des Fluorkohlenstoffdiols gemäß  
Beispiel 2 und 3,19 Teile technisches Isoçyanatoäthylmeth-  
5 acrylat etwa 2 Stunden in einem Walzenmischer vermischt. Die  
erhaltene Verbindung weist einen Infrarot-Absorptionspeak  
bei 5,84  $\mu\text{m}$  auf, der der Urethangruppe zuzuordnen ist. Ein  
ohne Zusatz von verdünnenden Monomeren hergestellter gehärte-  
ter Film besitzt einen Brechungsindex von 1,388, eine Zug-  
10 festigkeit von 60  $\text{kg/cm}^2$  und eine Bruchdehnung von 2 %.

B e i s p i e l      31

10 Teile des in Beispiel 2 beschriebenen Fluorkohlenstoff-  
ätheracrylates werden mit 3 Teilen 1,1-Dihydroperfluorooctyl-  
15 methacrylat verdünnt und in Form eines Filmes polymerisiert,  
der einen Brechungsindex von 1,408, eine Zugfestigkeit von  
133  $\text{kg/cm}^2$  und eine Bruchdehnung von 36 % aufweist.

B e i s p i e l      32

20 Durch Verdünnen von 10 Teilen Fluorkohlenstoffätheracrylat  
gemäß Beispiel 22 mit 5 Teilen 1,1-Dihydroperfluorooctyl-  
methacrylat und Polymerisieren des erhaltenen Gemisches wird  
ein Film erhalten, der einen Brechungsindex von 1,397, eine  
Zugfestigkeit von 78,4  $\text{kg/cm}^2$  und eine Bruchdehnung von 82 %  
25 aufweist.

B e i s p i e l      33

Das in Beispiel 22 hergestellte Fluorkohlenstoffätheracrylat  
wird mit 10 Gewichtsprozent des Acrylatesters statt des Meth-  
30 acrylatesters von 1,1-Dihydroperfluorooctylalkohol verdünnt  
und als 140  $\mu\text{m}$  dicker Film zwischen zwei Polyesterfolien ge-  
gossen. Der gehärtete Film besitzt einen Brechungsindex bei  
25°C von 1,413, eine Zugfestigkeit von 78,4  $\text{kg/cm}^2$  und eine  
Bruchdehnung von 29 %.

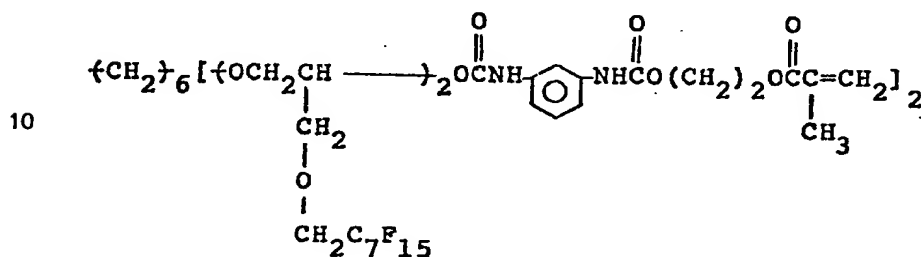
35

L                                      030044/0716                                      J

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 34

Beispiel 22 wird mit der Änderung wiederholt, daß eine äquivalente Menge Toluol-2,4-diisocyanat anstelle von Isophorondiisocyanat verwendet wird. Das erhaltene Fluorkohlenstoffätheracrylat besitzt ein Infrarotspektrum, das in Übereinstimmung mit folgender Strukturformel ist:



Bei der Polymerisation des Fluorkohlenstoffätheracrylates ohne Verwendung eines verdünnenden Monomeren wird ein gehärteter Film mit einem Brechungsindex bei 25°C von 1,408, einer Zugfestigkeit von 65 kg/cm<sup>2</sup> und einer Bruchdehnung von 42 % erhalten.

Beispiel 35

Durch Vermischen von 4 g des Fluorkohlenstoffätheracrylats gemäß Beispiel 2 mit 2 g 1,1-Dihydroxyperfluorooctylacrylat, 2 g 1,6-Tetrahydroperfluorhexandiolacrylat, 0,8 g N-Vinyl-2-pyrrolidon und 0,5 g Diäthoxyacetophenon wird eine Fluorkohlenstoffätheracrylate enthaltende, rasch durch Strahlung härtbare Masse erhalten. Die Masse wird auf einen Polyvinylchloridfilm aufgetragen. Bei der Belichtung an der Luft mit ultravioletter Strahlung von 1 Joule/cm<sup>2</sup> aus zwei 200 Watt Mitteldruckquecksilberlampen (Hanovia) härtet die Masse in 0,5 Sekunden zu einer klaren zähen Beschichtung.

Beispiel 36

Eine Probe des in Beispiel 22 beschriebenen Fluorkohlenstoffätheracrylates wird unter Verwendung einer Nr. 14 drahtge-

030044/0716

ORIGINAL INSPECTED

- 1 wundenen Schiene auf eine Polyesterfolie mit einer Dicke  
von 50  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Eine dünne Polyimidfolie (etwa 12,5  $\mu\text{m}$ )  
wird mit einer Druckwalze über die Beschichtung gewalzt.  
Sodann wird die Probe mit einem Elektronenstrahl bei  
5 1,05 KV und 2,5 Milliampere 8 Sekunden bestrahlt. Die Be-  
schichtung ist nach dieser Behandlung vollständig gehärtet.

B e i s p i e l 37

- Eine Probe von 1 g des in Beispiel 22 beschriebenen Fluor-  
10 kohlenstoffätheracrylates wird unter leichtem Erwärmen mit  
25 mg Azobisisobutyronitril vermischt, bis sich der Initia-  
tor gelöst hat. Sodann wird eine Schicht mit einer Dicke  
von 140  $\mu\text{m}$  zwischen zwei Schichten Polyester mit einer  
Dicke von 50  $\mu\text{m}$  gegossen. Die Probe wird bei 65°C 15 Stunden  
15 gehärtet. Nach dieser Zeit ist die Probe ausgehärtet.

20

25

30

35

L 030044/0716 J

ORIGINAL INSPECTED